

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-090256

(43)Date of publication of application : 04.04.1995

(51)Int.Cl.

C09K 11/06

H05B 33/14

(21)Application number : 05-236729

(71)Applicant : PIONEER ELECTRON CORP
BANDO CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 22.09.1993

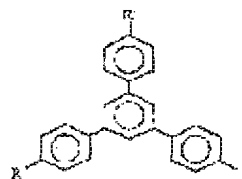
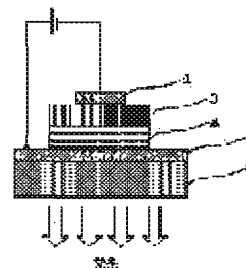
(72)Inventor : SHIROTA YASUHIKO
INADA HIROSHI
YONEMOTO YOSHINOBU
WAKIMOTO TAKEO
IMAI KUNIO

(54) ORGANIC ELECTROLUMINESCENT DEVICE

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide the device capable of emitting light in high luminance over a long period, excellent in heat resistance, made up of an anode, hole transport layer containing a specific triphenylbenzene derivative, etc.

CONSTITUTION: The device having a laminated structure made up of (A) an anode 2, (B) a hole transport layer 4 comprising a triphenylbenzene derivative of formula I [R is of formula II (R1 and R2 are each H, alkyl, aryl, alkoxyl, acyl or aralkyl), etc.] such as 1,3,5-tris[4-(3-methylphenylphenylamino)phenyl]benzene, (C) a luminescent layer 3 comprising an organic compound, and (D) a cathode 1, in this order.



I



II

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-90256

(43) 公開日 平成7年(1995)4月4日

(51) Int.Cl.⁸

C 0 9 K 11/06

H 0 5 B 33/14

識別記号

庁内整理番号

Z 9159-4H

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平5-236729

(22) 出願日 平成5年(1993)9月22日

(71) 出願人 000005016

バイオニア株式会社

東京都目黒区目黒1丁目4番1号

(71) 出願人 000005061

バンドー化学株式会社

兵庫県神戸市兵庫区明和通3丁目2番15号

(72) 発明者 城田 靖彦

大阪府豊中市大黒町3丁目5番7号

(72) 発明者 稲田 宏

兵庫県神戸市兵庫区明和通3丁目2番15号

バンドー化学株式会社内

(74) 代理人 弁理士 藤村 元彦

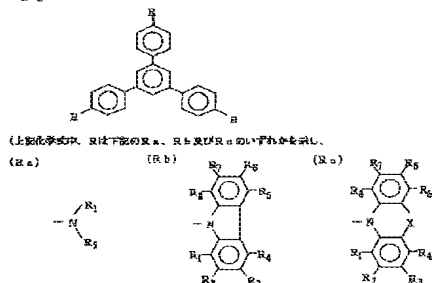
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子

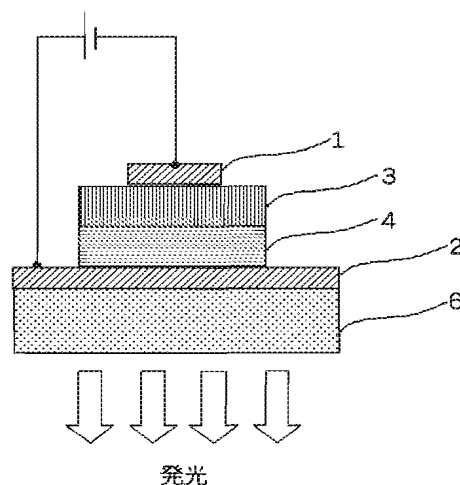
(57) 【要約】

【目的】 有機蛍光体を効率良く高輝度にて長期に渡って発光させることができる耐熱性の優れた有機エレクトロルミネッセンス素子を提供する。

【構成】 陽極、有機化合物からなる正孔輸送層、有機化合物からなる発光層及び陰極が順に積層された有機エレクトロルミネッセンス素子であって、前記正孔輸送層が下記化学式で示されるトリフェニルベンゼン誘導体含有する。



R₁~R₃は独立に水素、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アシル基又はアラルキル基を示し、R₄は酸素、硫黄又はセレンを示す

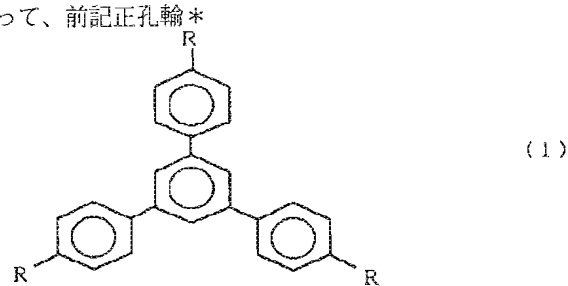


【特許請求の範囲】

【請求項1】 陽極、有機化合物からなる正孔輸送層、有機化合物からなる発光層及び陰極が順に積層された有機エレクトロルミネッセンス素子であって、前記正孔輸送層が

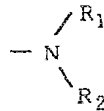
* 送層が下記化学式1で示されるトリフェニルベンゼン誘導体

【化1】

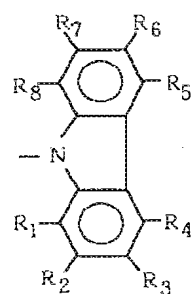


(上記化学式中、Rは下記のR a、R b及びR cのいずれかを示し、

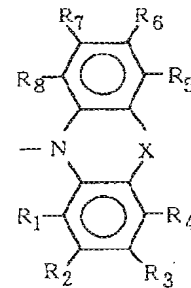
(R a)



(R b)



(R c)



R₁～R₈は独立に水素、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アンル基又はアラルギル基を示し、Xは酸素、硫黄又はセレンを示す)

を含有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項2】 前記陰極及び前記発光層間に有機化合物からなる電子輸送層が配されたことを特徴とする請求項1記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、電流の注入によって発光する物質のエレクトロルミネッセンスを利用して、かかる物質を層状に形成した発光層を備えたエレクトロルミネッセンス素子に関し、特に発光層が有機化合物を発光体として構成される有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。

【0002】

【従来の技術】この種の有機エレクトロルミネッセンス素子として、図1に示すように、陰極である金属電極1と陽極である透明電極2との間に、互いに積層された有機蛍光体薄膜(発光層)3及び有機正孔輸送層4が配された2層構造のものが知られている。また、図2に示すように、金属電極1と透明電極2との間に互いに積層された有機電子輸送層5、発光層3及び有機正孔輸送層4が配された3層構造のものも知られている。ここで、有機正孔輸送層4は陽極から正孔を注入させ易くする機能と電子をブロックする機能とを有し、有機電子輸送層5は陰極から電子を注入させ易くする機能を有している。

【0003】これら有機エレクトロルミネッセンス素子において、透明電極2の外側にはガラス基板6が配されている。金属電極1から注入された電子と透明電極2から注入された正孔との再結合によって、励起子が生じ、この励起子が放射失活する過程で光を放ち、この光が透明電極2及びガラス基板6を介して外部に放出される。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、比較的高い輝度で発光が得られる有機エレクトロルミネッセンス素子であっても、かかる有機エレクトロルミネッセンス素子を直流電流で駆動し続けると、素子が破壊されやすくなる。また、耐熱性が劣っていた。本発明は、上述した課題を解決すべくなされたものであって、有機蛍光体を効率良く高輝度にて長期に渡って発光させることができる耐熱性の優れた有機エレクトロルミネッセンス素子を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明によるエレクトロルミネッセンス素子は、陽極、有機化合物からなる正孔輸送層、有機化合物からなる発光層及び陰極が順に積層された有機エレクトロルミネッセンス素子であって、前記正孔輸送層が下記化学式1で示されるトリフェニルベンゼン誘導体

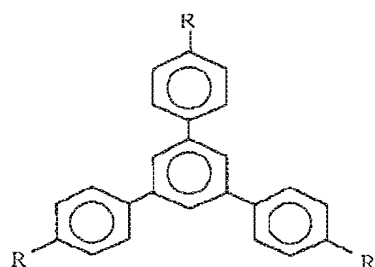
【0006】

【化2】

3

(3)

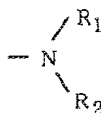
4



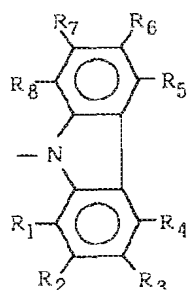
(1)

(上記化学式中、Rは下記のR a、R b及びR cのいずれかを示し、

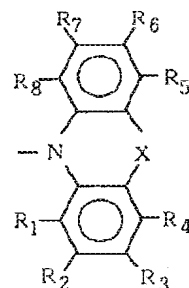
(R a)



(R b)



(R c)



R₁～R₈は独立に水素、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アシル基又はアラルキル基を示し、Xは酸素、硫黄又はセレンを示す)

【0007】を含有することを特徴とする。

【0008】

【作用】本発明によれば、効率良く高輝度で発光させることができ経年変化の少ない有機エレクトロルミネッセンス素子が得られる。

【0009】

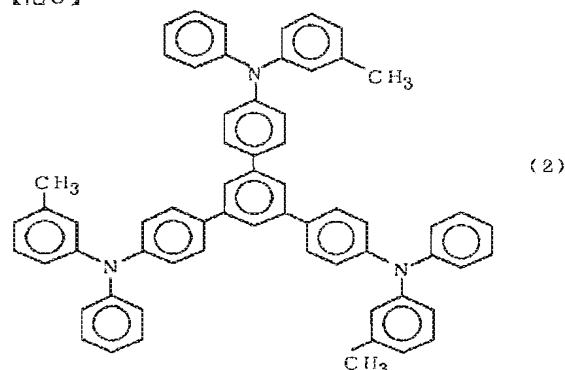
【実施例】以下、本発明を図に基づいて詳細に説明する。本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、図1又は2に示した構造の有機エレクトロルミネッセンス素子と同様であって、図1に示すように、一対の金属陰極1と透明陽極2との間に発光層3及び正孔輸送層4を順に成膜した構造、又は図2に示すように、一対の金属陰極1と透明陽極2との間に電子輸送層5、発光層3及び正孔輸送層4を順に成膜した構造を有する。いずれの場合でも、電極1、2については一方が透明であればよい。例えば、陰極1には、アルミニウム、マグネシウム、インジウム、銀又は各々の合金等の仕事関数が小さな金属からなり厚さが約100～5000Å程度のものを用い得る。また、例えば陽極2には、インジウムスズ酸化物(以下、ITOともいう)等の仕事関数の大きな導電性材料からなり厚さが1000～3000Å程度で、又は金で厚さが800～1500Å程度のものを用い得る。なお、金を電極材料として用いた場合には、電極は半透明の状態となる。

【0010】正孔輸送層4を形成する化合物は、上記化学式1で示されるトリフェニルベンゼン誘導体である。例えば、化学式1で示されるトリフェニルベンゼン誘導体の代表例としては、下記の化学式2に示す1,3,5-トリ

ンゼン(1,3,5-tris[4-(3-methylphenyl)phenylamino]phenyl)benzene) (以下m-MTDAPBという)等がある。

【0011】

【化3】



【0012】発明者は、光・電子機能をもつアモルファス分子材料の創製を目指して、これまでに4,4',4''-トリス(N,N-ジフェニルアミノ)トリフェニルアミン(4,4',4''-tris(N,N-diphenylamino)triphenylamine(以下、TDATAという))及びそのメチル誘導の4,4',4''-トリス(N-(3-メチルフェニル)-N-フェニルアミノ)トリフェニルアミン(4,4',4''-tris(N-(3-methylphenyl)-N-phenylamino)triphenylamine(以下、MTDATAという))などを合成し、それらのモルフォロジー変化、電子物性、光電物性を検討してきた。

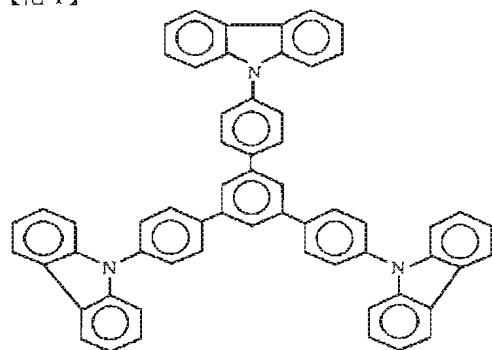
【0013】本発明では、より高いガラス転移温度(T_g)を有する物質の創製を目指し、分子の剛直性を増すことを分子設計指針として、中心骨格をトリフェニルアミンからトリフェニルベンゼンに換えたπ電子共役系starbu

5

rst分子のm-MTDAPBを合成した。さらに、化学式1で示されるトリフェニルベンゼン誘導体のその他の代表例として、化学式3で示す1,3,5-トリス[4-(N-カルバゾリル)フェニル]ベンゼン(以下、TCPBという)

【0014】

【化4】

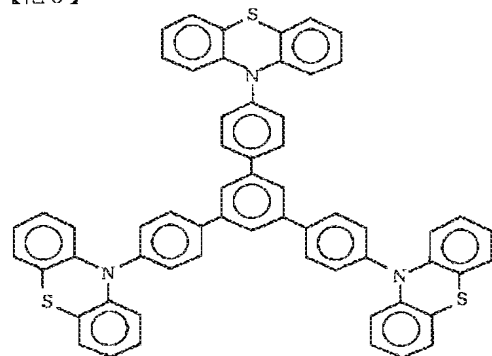


(3)

【0015】並びに、化学式4で示す1,3,5-トリス[4-(N-フェノチアジニル)フェニル]ベンゼン(以下、TPTPBという)

【0016】

【化5】



(4)

20

【0020】

【表1】

*

	MTDATA	m-MTDAPB
ガラス転移温度	75℃	105℃

【0021】本研究結果は、中心骨格を変えることによってstarburst分子のガラス転移温度を制御できるということを示唆している。m-MTDAPBなどのトリフェニルベンゼン誘導体は、融点、ガラス転移点が高い耐熱性を有している。また、これらは、星状分子がねじれて立体形状をとるため結晶しにくく遮蔽性が優れ、数か月間以上室温で放置しても結晶化が起きないので薄膜形成性が優れている。

【0022】以下、本発明で用いられるトリフェニルベンゼン誘導体の他の具体例として、化学式5で示す1,3,5-トリス[4-(ジフェニルアミノ)フェニル]ベンゼン(1,3,5-tris[4-(diphenylamino)phenyl]benzene)、

50

6

*【0017】を合成した。m-MTDAPBは、1,3,5-トリス(4-ヨードフェニル)ベンゼンと3-メチルフェニルフェニルアミンとのウルマン反応により合成した。TCPBは、1,3,5-トリス(4-ヨードフェニル)ベンゼンとカルバゾールとのウルマン反応により合成した。

【0018】TPTPBは、1,3,5-トリス(4-ヨードフェニル)ベンゼンとフェノチアジンとのウルマン反応により合成した。それぞれの同定は各種スペクトル及び元素分析により行った。合成して得たm-MTDAPB等は、加熱融解させて等方性液体とした後冷却すると、透明なガラスを形成した。

【0019】m-MTDAPBのDSC測定において、ガラス状態のm-MTDAPB試料を昇温していくと105℃にガラス状態から過冷却液体状態への転移現象が観測される。その後、167℃付近に結晶化による発熱ピークが見られ、231℃に融解による吸熱ピークが見られる。表1に示すように、中心骨格がトリフェニルアミンであるMTDATAに比べて中心骨格がトリフェニルベンゼンであるm-MTDAPBが高いガラス転移温度をもつことが示された。

10

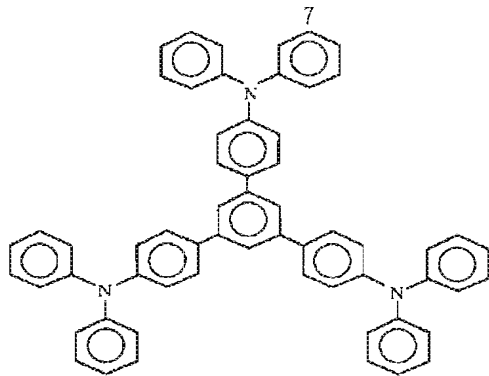
30

40

【0023】

【化6】

(5)



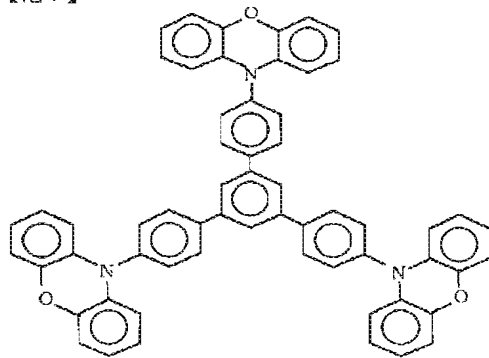
(5)

10

【0024】化学式6で示す1,3,5トリス[4-(N-フェノキサジニル)フェニル]ベンゼン(1,3,5-tris[4-(N-pheno xaziny)lphenyl]benzene)

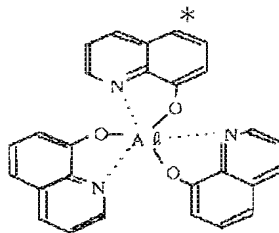
【0025】

【化7】

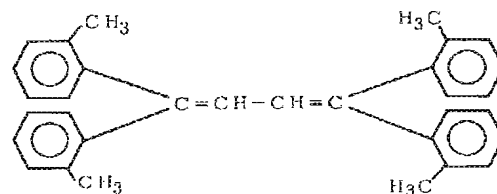


20

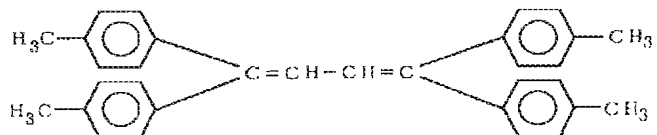
(6)



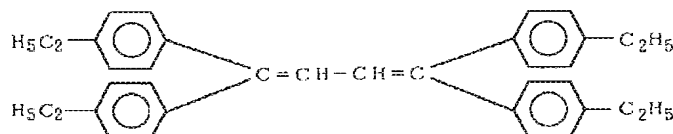
(7)



(8)



(9)



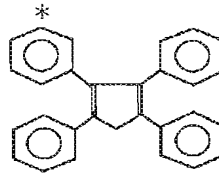
(10)

【0028】かかる発光層3の膜厚は1 μm以下に設定 50 される。また、発光層3としては、下記化学式11~1

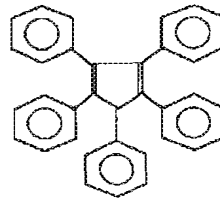
5の化合物も用いられる。

【0029】

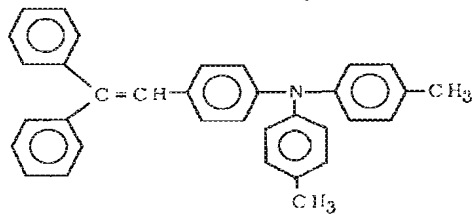
*【化9】



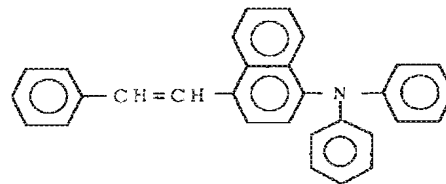
(11)



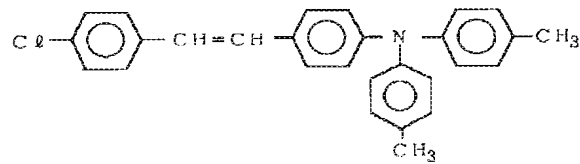
(12)



(13)



(14)

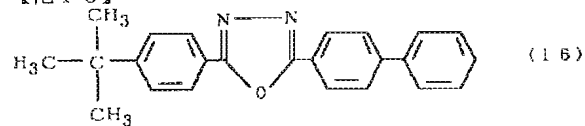


(15)

【0030】つぎに、図2に示すように、陰極及び発光層間に有機電子輸送層を配置した有機エレクトロルミネッセンス素子の場合、電子輸送層5としては、下記化学式16のBu-PBDや、

【0031】

【化10】

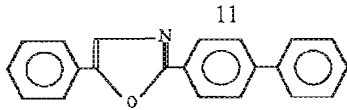


(16)

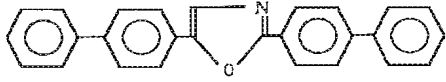
【0032】下記化学式17～23で示される化合物が好ましく用いられる。

【0033】

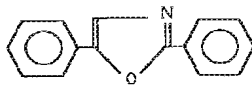
【化11】



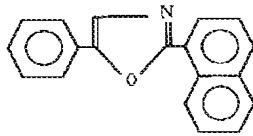
(17)



(18)



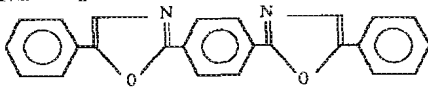
(19)



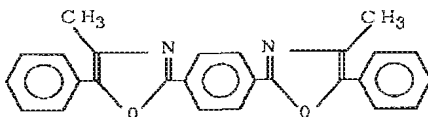
(20)

【0034】

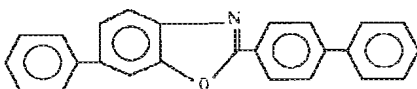
【化12】



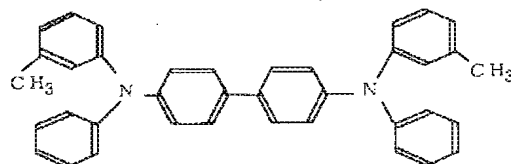
(21)



(22)



(23)



(24)

40

*

【0041】を正孔輸送層に用いた以外、実施例1と同様にして作成したエレクトロルミネッセンス素子は、電

50

*【0035】(実施例1) 膜厚2000ÅのITOからなる陽極が形成されたガラス基板を用いた。まず、ITO陽極上に、上記化学式1のm-MTDAPBを蒸着速度4Å/秒で膜厚500Åまで蒸着し、正孔輸送層を形成した。次に、m-MTDAPB正孔輸送層上に上記化学式5のAlq₃を蒸着速度5Å/秒で膜厚500Åまで蒸着し、発光層を形成した。次に、Alq₃発光層上にマグネシウムと銀とを原子比10:1(=Mg:Ag)で膜厚1500Åまで共蒸着し、陰極を形成し、エレクトロルミネッセンス素子を作成した。各薄膜を真空蒸着法によって真空度 1.0×10^{-5} Torrで積層した。

【0036】この様にして作成した図1に示す構造のエレクトロルミネッセンス素子は、電流密度 6.3 mA/cm^2 で電圧8V時、輝度 284 cd/m^2 を示した。この素子を真空下にて 7 mA/cm^2 の一定電流で駆動させたところ、初期輝度の半減期が313時間であった。実施例1で作成した素子を真空下で90℃の熱を72時間かけて保存し、電流-輝度特性を測定したところほとんど変化が認められなかった。

20 【0037】(実施例2) 実施例1のITOの陽極とm-MTDAPBの正孔輸送層との間に上記MTDATAからなる膜厚500Åの第2正孔輸送層4aを形成し、m-MTDAPBの正孔輸送層を膜厚120Åにした以外、実施例1と同様にして図3に示すエレクトロルミネッセンス素子を作成した。

30 【0038】この様にして作成した素子は、電流密度 6.3 mA/cm^2 で電圧8V時、輝度 411 cd/m^2 を示した。この素子を真空下にて 5.3 mA/cm^2 の一定電流で駆動させたところ、初期輝度の半減期が540時間であった。このようにm-MTDAPBの正孔輸送層とMTDATAの第2正孔輸送層との多層正孔輸送層を積層した素子は実施例1の素子に比べ発光効率が向上し、駆動寿命が伸びる。

【0039】(比較例) 実施例1の正孔輸送物質m-MTDAPBの代わりに、下記化学式24で示されるトリフェニルジアミン誘導体(TPDという)

【0040】

【化13】

流密度 6.3 mA/cm^2 、電圧6V時の輝度が 258 cd/m^2 であった。この素子を真空下にて 7.5 mA/cm^2 の一定電流で駆

動させたところ、初期輝度の半減期は131時間であった。この素子を真空中で90℃の熱を72時間かけて保存し、電流-輝度特性を測定したところ同じ電流に対し上記実施例の素子に比べて輝度の劣化が速かった。

【0042】なお、正孔輸送層は三層以上であっても良い。

【0043】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、有機化合物からなり互いに積層された発光層及び正孔輸送層が陰極及び陽極間に配された構成の有機エレクトロルミネッセンス素子において、正孔輸送層が上記化学式1により示された耐熱性が優れたトリフェニルベンゼン誘導体からなるので、電流を流したときに発生する熱による正孔輸送層への影響を軽減できる。このように、本発明によれば、有機エレクトロルミネッセンス素子において耐久性を向上させつつ低電圧にて効率良く高輝度で*

* 発光させることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 有機エレクトロルミネッセンス素子の概略構造図である。

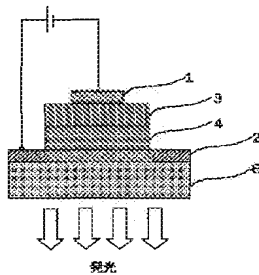
【図2】 有機エレクトロルミネッセンス素子の概略構造図である。

【図3】 本発明による実施例2の有機エレクトロルミネッセンス素子の概略構造図である。

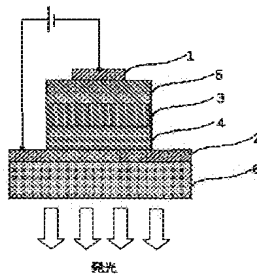
【主要部分の符号の説明】

- 1 金属電極（陰極）
- 2 透明電極（陽極）
- 3 光層
- 4 有機正孔輸送層
- 4a 第2正孔輸送層
- 5 有機電子輸送層
- 6 ガラス基板

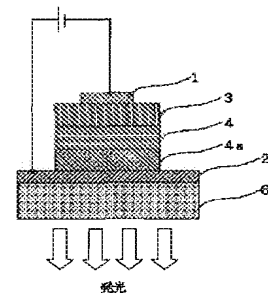
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 米本 圭伸
埼玉県鶴ヶ島市富士見6丁目1番1号パイ
オニア株式会社総合研究所内

(72)発明者 脇本 健夫
埼玉県鶴ヶ島市富士見6丁目1番1号パイ
オニア株式会社総合研究所内

(72)発明者 今井 邦男
埼玉県鶴ヶ島市富士見6丁目1番1号パイ
オニア株式会社総合研究所内